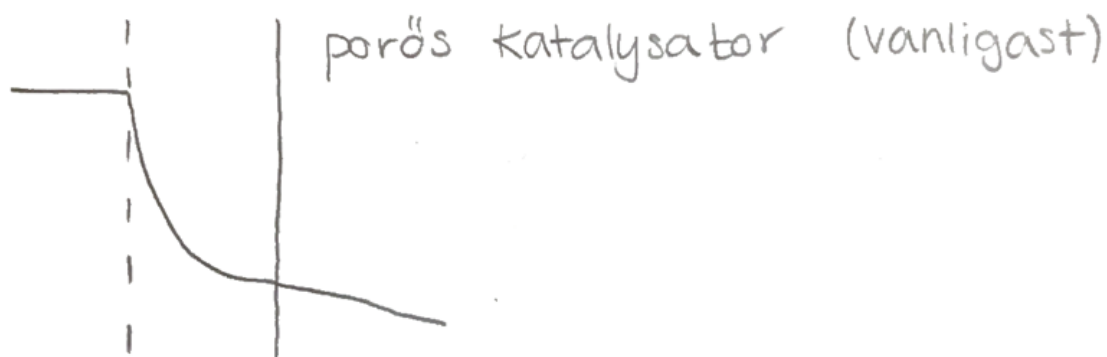


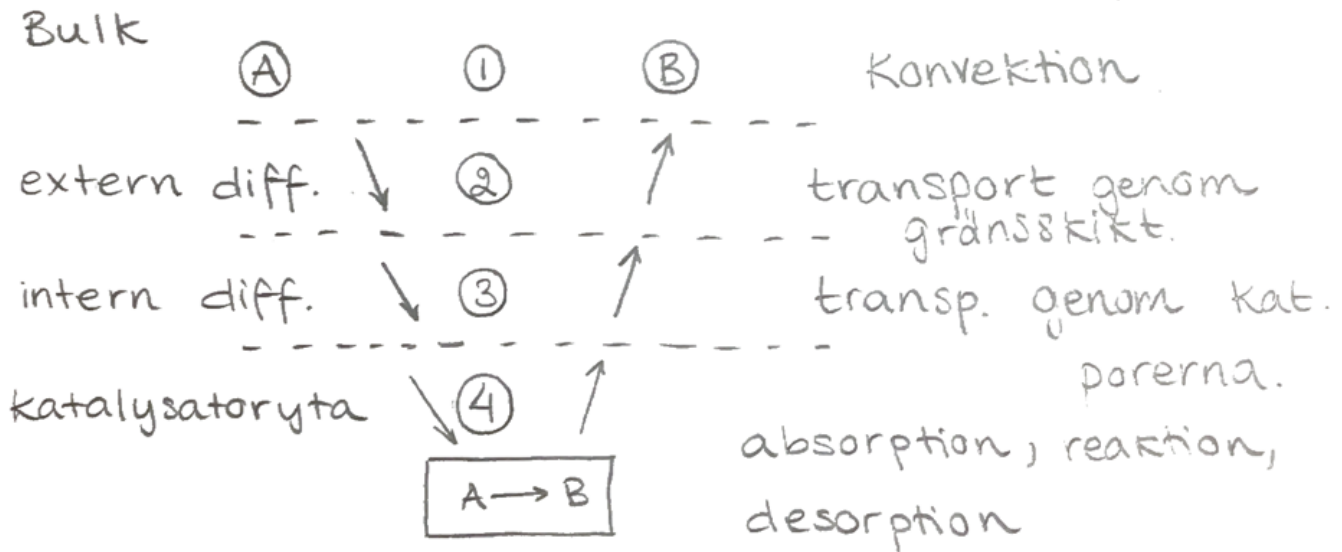
24/4-18

Föreläsning 6

Masstransport och kemisk reaktion



(ingen skillnad mellan gasfas och vätskefas).



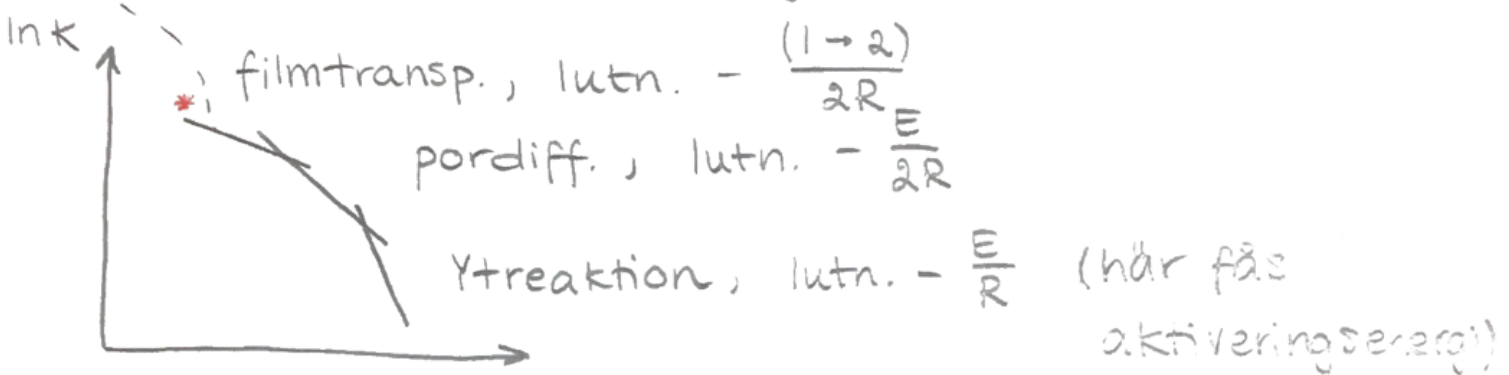


→ ökande T.

Arrhenius $k = A e^{-E_A/RT}$

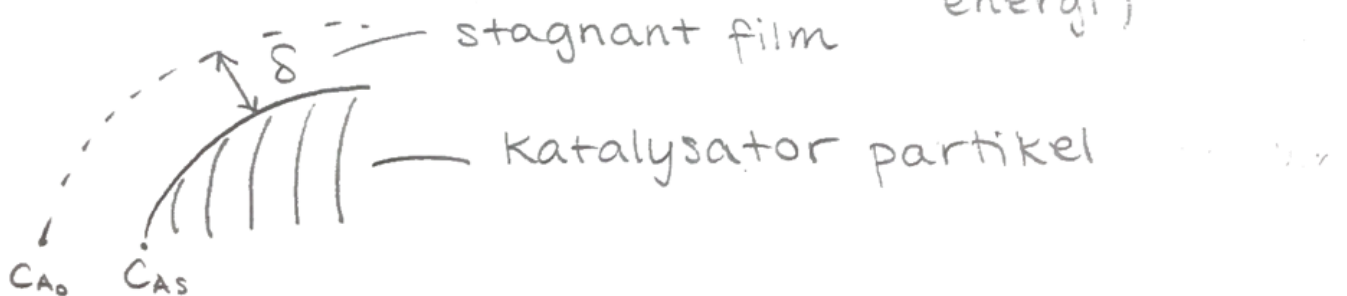
$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$ finns på formelblad

tänk räta linjens ekv. $y = kx + m$



* homogenfas reaktion, $-\frac{E_{\text{termo.}}}{R}$ (väldigt mkt högre aktiveringsenergi)

Yttransport



Antar att all mass-transport sker i filmen

⇒ FILMMODELLEN

$$N_{Ar} = k_c (C_{A0} - C_{As})$$

$C_{A0} = C_{Ab}$ i detta fall.

Sherwood: $Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}}$

Reynold: $Re = \frac{v_s d_p}{\mu}$

Schmidt: $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$

ex. flöde runt en sfär

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{0,5} Sc^{1/3}$$

stagnant: $Sh = 2$

högre Re och fortf. laminärt

$$Sh \approx 0,6 Re^{0,5} \cdot Sc^{1/3}$$

Värmetransport

$$N_{Ar} = k_c (C_{A0} - C_{As})$$

$$q_r = h (T_o - T_s)$$

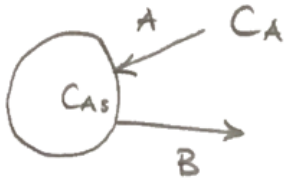
$$\left. \begin{array}{l} Sh \leftrightarrow Nu \\ Sc \leftrightarrow Pr \end{array} \right\} \text{relationer}$$

Nusselt: $Nu = \frac{h d_p}{k_f}$

Prantl: $Pr = \frac{\mu c_p}{k_f}$

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{0,5} Pr^{1/3}$$

Masstransport kring en partikel



$$r_A = -k_r C_{As}$$

(reaction rate)

steady state :

$$N_A = -r_A$$

$$k_c (C_A - C_{As}) = k_r C_{As} \quad *$$

(In och ut) (det som reagerar)

$$\text{MB: } \text{In} - \text{Ut} \pm \text{reag.} = 0$$

$$** \quad q C_{A0} - q C_A - k_r C_{As} V = 0$$

} ex. tank

} yttre överf. begräns.

$$C_{As} = \frac{k_c C_A}{k_r + k_c}$$

kombinera * och **

Snabb reaktion (masstransport begränsande)

$$k_r \gg k_c$$

$$C_{As} \approx \frac{k_c C_A}{k_r}$$

$$r_A = -k_r C_{As} \approx -k_c C_A$$

$$\text{hög Re: } \frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 0,6 \text{Re}^{0,5} \text{Sc}^{1/3}$$

$$k_c = 0,6 D_{AB}^{2/3} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{1/6} \left(\frac{U}{d_p} \right)^{1/2}$$

Öka reaktionshastigheten

• öka T ?

$\Rightarrow D_{AB}$ ökar men $\frac{\mu}{\rho}$ ökar också

\Rightarrow inte effektivt

$\Rightarrow k_r$ ökar mer

• öka U

$\Rightarrow U_2 = 2U_1 \Rightarrow 2^{0,5} = 1,41 \Rightarrow$ ökn. m. 41% av k_c
påverkar gränsskikt.

• minskar d_p ?

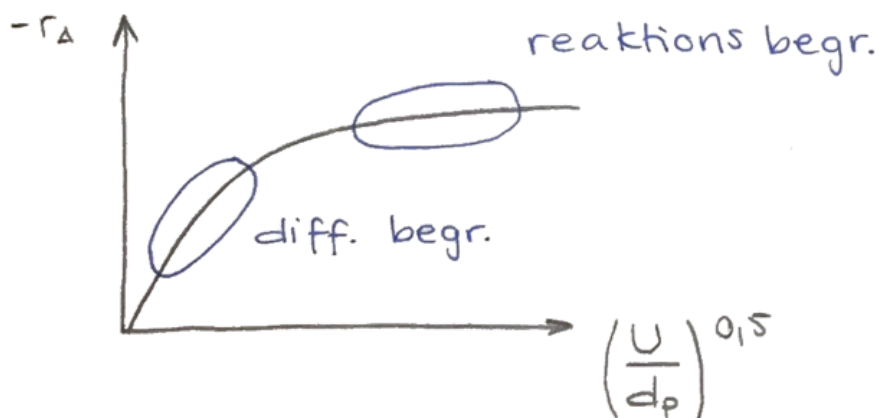
$\Rightarrow d_{p2} = \frac{1}{2} d_p \Rightarrow$ ökar m. 41%

Långsam reaktion (begränsande)

$$k_r \ll k_c$$

$$-r_A = \frac{k_r k_c C_A}{k_r + k_c} \approx \frac{k_r k_c C_A}{k_c} = k_r C_A$$

reaktionshastigheten är oberoende av hastigh.
och partikelstik.



Bestämna masstransp. koeff.

j_D - faktor

$$j_D = \frac{Sh}{Sc^{1/3} Re}$$

Extern filmmotstånd och selektivitet



$\frac{r_2}{r_1}$ liten för mycket B

1:a ordn. reaktion

$$C_{As} < C_{Ab}, \quad C_{Bs} > C_{Bb}$$

$$\left(\frac{r_2}{r_1}\right)_s > \left(\frac{r_2}{r_1}\right)_b$$

r_2 - beror på konc. av B
 r_1 - ——— " ——— A

⇒ selektiviteten för B minskar pga masstransport

Parallella reaktioner



$$S_s = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 C_{As}^n}{k_2 C_{As}^m} = \frac{k_1}{k_2} C_{As}^{n-m}$$

$$S_b = \frac{k_1}{k_2} C_{Ab}^{n-m}$$

bättre/sämre selektivitet

$$\frac{S_s}{S_b} = \left(\frac{C_{As}}{C_{Ab}}\right)^{n-m}$$

beror på n och m

Inre masstransport



- Bulk diff. $d_{por} > \lambda$
(stora porer)
- Knudsen diff. $d_{por} < \lambda$
- Ytdiff. $d_{por} \approx \sigma$
($\sigma \approx 0,2 - 1 \text{ nm}$)
(σ - kinetisk diameter)

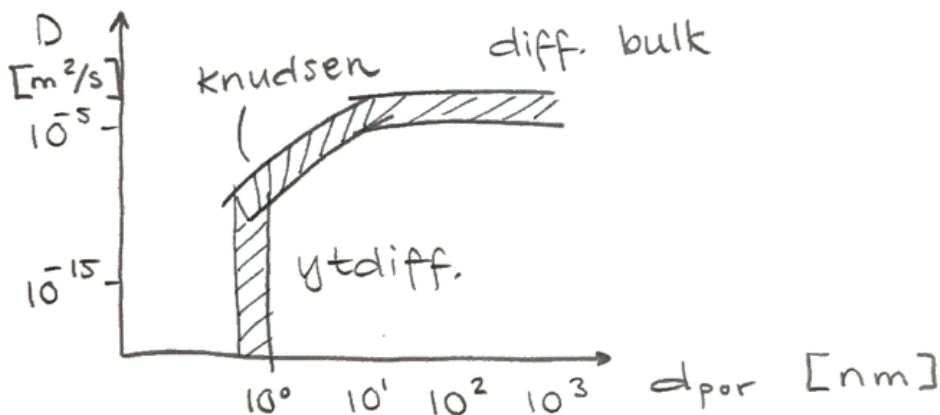
$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N_A P}$$

(20 - 200 nm)

Gasdiffusivitet
kinetiska gasteorin

$$D = \frac{1}{3} \lambda \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

Knudsen: $D_K = \frac{1}{3} d_{por} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$



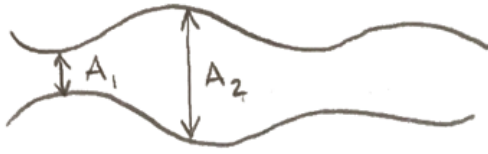
Effektiv diffusivitet

$$D_{eff} = \frac{D_A \cdot \epsilon_p \sigma}{\tau}$$

ϵ_p - porositet = $\frac{\text{verklig dist.}}{\text{kortast dist.}}$

τ - vindlingsfaktor

σ - konstruktion factor



$$B = \frac{A_1}{A_2} \quad \sigma = f(B)$$

Typiska värden

$$\sigma = 0,8$$

$$\tau = 3$$

$$\varepsilon_p = 0,4$$

(spelar ingen roll om)
vätska eller gasfas.)

Thiele modul

n -reaktions ordn.

$\max r$

\max diff. i katalysatorn

radie

$$\phi_n^2 = \frac{k_n C_{As}^n S_a \rho_p R}{D_{eff} (C_{As} - 0)}$$

(dimensionslöst tal)

R radie

D_{eff} stor $\Rightarrow \phi_n^2$ liten begränsar reactionen

ϕ_n^2 stor $\Rightarrow D_{eff}$ liten begränsar reactionen

Effektivitetsfaktor; η

$$\eta = \frac{\text{verklig } r}{\max r \text{ utan inre motst.}}$$

(inre + yttre motst. tank v. fas)

$$q_{CA, in} - q_{CA} - \eta k C_{As} V = 0$$

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \cdot \coth(\phi_1) - 1) \quad \text{1:a ordn. reaktion}$$

sferisk pellets.

ϕ_n stor $\rightarrow \eta$ liten $\rightarrow 0$
(diff. begränsat)

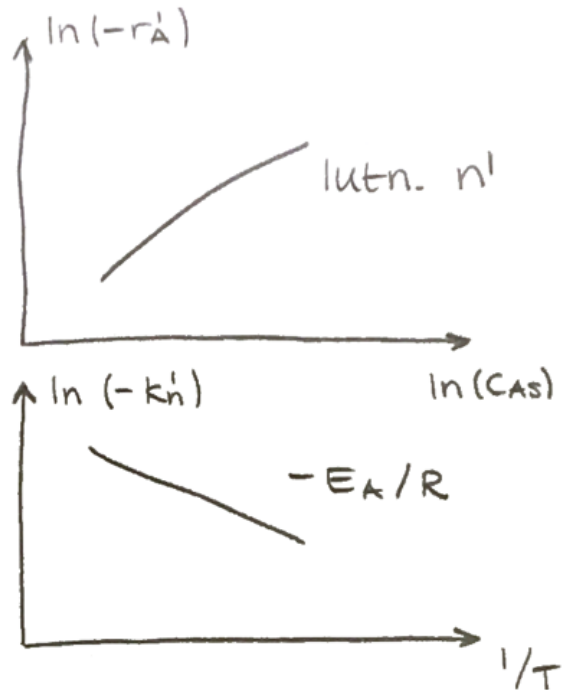
ϕ_n liten $\rightarrow \eta \rightarrow 1$ (ytreaktion begr.)

Falsk kinetik

$$-r'_A = k'_n \cdot C_{As}^{n'}$$

$$k'_n = A \exp(-E_A / RT)$$

Masstransport kan ge falsk kinetik?



$$\left. \begin{aligned} -r'_A &= \eta (-r_A) \\ -r'_A &= \eta k_n C_{As}^n \end{aligned} \right\}$$

Härleda: $n' = \frac{n+1}{2}$ } gäller för vissa fall
 $E = 2E_a$ } (behöver ej kunna härleda)

Inre masstransport och selektivitet



svårt för B att ta sig ut \Rightarrow reagerar mer till C.



Por diffusion ökar selektiviteten för lägre ordn. reaktion

Oberoende reaktioner



utan pormotstånd



$$S = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_C}$$

Stora ϕ_i 1:a ordn. $r \approx \frac{3}{R} \sqrt{\frac{D_{eff} S_a k_i}{S_p}} C_{is}$

$$S = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{D_{Aeff}}{D_{Ceff}}} \cdot \frac{C_A}{C_C} \quad \leftarrow \text{med pormotstånd}$$